SÉRIE A, N° 1071.
N° D'ORDRE : 1094.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(MENTION SCIENCES)

PAR

JEAN-PIERRE MORIZUR

1re *THÈSE.* — « CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RADICAUX LIBRES APPLICATION AUX RÉACTIONS DE DUPLICATION ET DE DÉSYDROGÉNATION. »

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Novembre 1962 devant la Commission d'examen

MM. NORMANT, *Président.*

MAITTE, } *Examinateurs.*
PALLAUD. }

LUISANT-CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

1964

Série A, N° 1071.
N° d'ordre : 1094.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

PAR

Jean-Pierre MORIZUR

1re *THÈSE.* — « CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RADICAUX LIBRES APPLICATION AUX RÉACTIONS DE DUPLICATION ET DE DÉSYDROGÉNATION. »

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Novembre 1962 devant la Commission d'examen.

MM. NORMANT, *Président.*
MAITTE, } *Examinateurs.*
PALLAUD, }

LUISANT-CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

1964

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY.

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
PRENANT	T	Anatomie et histol. comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
WYART	T	Minéralo. et Cristallo.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie Générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et Sédim (Orsay).
GAUTHERET	T	Biol. Végétale (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches Physiques.
A. THOMAS	T	Biol. cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embrylogie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie Géné. (Orsay).
GRIVET.	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Géologie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffract. électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et cristallo.
J. P. MATHIEU	T	Physique Optique.
COUTEAUX	T	Cytologie.
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T	Biol. végétale marine.
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des prob. et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physio. de la nutrition.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histol. comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géogr. physique et Géologie.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
PISOT	T	Techniques mathém. de la Physique.
E. ROCH	T	Géologie.
SCHATZMANN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Géologie générale.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechn. générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY	T	Biol. vég. (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécanique théor. des Fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay).
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.).
Mme LELONG	T	Mathé. II (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité
J. E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Énergétique Générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physio. Végétale (Orsay).
CASTAING	T	Physique II Thermod. (Orsay.)
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.
MOYSE	T	Physiol. Vég. (Orsay).
NOIROT	T	Évolution des Êtres Org.
PANNETIER	T	Chimie générale.
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
TONNELAT	T	Biol. physicochimique (Orsay).
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODÉ	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches Physiques.
GUINOCHET	T	Biol. Vég. (S.P.C.N.) (Orsay).
ROLLET	T	Chimie minérale.
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.)
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique I (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).
DENY	T	Mathématiques Géné. (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie Physique.
BERTHELOT	T	Phys. des particules Fond (Orsay).
BRICART	T	Météor. et Phys. de l'Atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des Solides (Orsay).
M. JULIA	T	Études des Moléculaires naturelles complexes.
LENDER	T	Biologie Anim. (S.P.C.N. Orsay).
MAGAT	T	Physico-Chimie des radio-éléments.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK LEIDEN

Mlle Quintin	T	Électrochimie.
Monod	T	Chimie du métabolisme.
Benoit	T	Physiol. anim. (Orsay).
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Lemée	T	Écologie vég. (Orsay).
Guerin	T	Chimie (M.P.C.). (Orsay).
M. Chatelet	T	Chimie (P.C.B.).
Jean	T	Physique nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique (S.P.C.N.).
Bergerard	T	Zoologie (Orsay).
Bertein	T	Électronique (Orsay).
Bouissières	T	Radiochimie.
Mme Couture	T	Thermodynamique et Méc. Physique.
Ellenberger	T	Géologie des grandes régions du globe.
Franc	T	Biol. animale (P.C.B.).
Schnell		Botanique tropicale.
Stolkowski	T	Physiologie végétale.
Acher	T	Chimie Biol.
Baudoin		Biologie animale (P.C.B.).
Beaumont		Biologie animale (S.P.C.N.).
Blamont	T	Géophysique Ionosphère.
Bourreau	T	Botanique.
D. Curie		Physique (M.G.P.).
Durand-Delga	T	Géologie.
Freon	T	Chimie organique (Orsay).
Heller	T	Physiologie végétale.
Tortrat	T	Calcul des Probabilités.
Cailleux	T	Géologie (S.P.C.N.).
Magnan	T	Physique (S.P.C.N.).
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. théor. et à la Phys. nucléaire.
Mlle Fourcroy		Biol. végétale (S.P.C.N.).
Mme Choquet-Bruhat	T	Méc. analytique et Méc. céleste.
Mlle Veil	T	Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécan. phys. et expérim.
Lacombe	T	Métallur. des métaux Nucl. (Orsay).
Brochard	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Mathématiques I (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).
Caire		Géographie phys. et Géol. dynamique.
Comolet	T	Mécanique des Fluides.
Corabœuf	T	Physiologie animale (Orsay).
Delloue		Physique de l'exosphère.
Gorenflot		Botanique II (Orsay).
Houillon		Biologie animale (P.C.B.).
J. Jullien		Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
Malgrange	T	Tech. Math. de la Phys. (Orsay).
Olivier		Antropologie.
Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierre	T	Physique (E.N.S.) (Orsay).
Chevaugeon	T	Botanique (Orsay)
Kahane	T	Mathémathiques (Orsay)
Samuel	T	Mathématiques (E.N.S. féminine).
Kourganoff	T	Astronomie (Orsay).
Thiry	T	Mécanique céleste.
Abelès		Physique (S.P.C.N.).
Amat	T	Physique (P.C.B.).
Auboin	T	Géologie.
Mme Benoit-Gueutal	T	Phys. Nucléaire et radioactivité (Orsay).
Bougis		Biologie marine (Villefranche/Mer).
Bruhat	T	Mathématiques (M.P.C.).
Brunn	T	Géologie historique (Orsay).
Chabbal	T	Physique (M.G.P.) (Orsay).
Deheuvels	T	Mathématique Propé.
D'Espagnat	T	Physique théorique (Orsay).
Furon	T	Géologie (S.P.C.N.).
Mme Gans	T	Génétique.
Geneves		Biologie végétale (P.C.B.).
Guilbert		Physique (C.U.S. Orléans).
Hupe	T	Pétrographie.
Hollande	T	Biologie générale.
Lions	T	Analyse numérique.
Maitte	T	Chimie (P.C.B.).
Meyer		Physique propédeutique.
Nicolas		Géologie appliquée.
Panigel		Biologie générale.
Ravier		Pétrographie.
Roseau	T	Méca. théor. des fluides.
Roubine	T	Electronique.
Silber	T	Chimie (P.C.B.).
Uebersfeld	T	Electronique.
Yvon	T	Théories Physiques.
Hervé	T	Mathématiques.
Neron	T	Mathématiques (M.P.C.) (Orsay).
Mme Pecker-Wimel	T	Astrophysique.
Balkansky		Physique (M.P.C.).
Le Corre	T	Electricité.
Delcroix	T	Physique théorique (Orsay).
Gourdin		Phys. Théor. des Hautes-Energies (Orsay).
Lehmann	T	Phys. Exp. des Hautes-Energies (Orsay).
Nataf	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
Echalier		Biologie animale (P.C.B.).
Barraud		Physiologie cellulaire.
Lioret		Physiologie végét. (Orsay).
Dars		Géologie struc. et géol. appliquée.
Camefort	T	Botanique (agrégation).
Vichniewsky	T	Mécanique industrielle.
Blaquiere		Electronique (Orsay).
Arnous	T	Physique théorique.
Tatibouet		Chimie (C.S.U. Orléans).
Malliavin	T	Mathématique propé. (Orsay).
Gaudemar		Chimie propédeutique.
Perez y Jorba		Phys. Exp. des Hautes énergies (Orsay).
David	T	Chimie agrég. (Orsay).
Brousse	T	Mécanique théorique.
Rosch	T	Astronomie.

Secrétaire général.... R. Poullain.

A MES PARENTS

A MA FEMME

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Chimie Organique de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, sous la direction de M. Pallaud, Maître de conférences adjoint à la Faculté des Sciences.

Je le remercie, ici, pour ses encouragements, ses conseils et son aide appréciable.

Nous tenons à exprimer à M. le Professeur Normant, notre profonde gratitude pour l'honneur qu'il nous fait de présider notre jury.

Que M. le Professeur Maitte trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance pour avoir bien voulu juger ce travail, et accepter d'en être le rapporteur.

Je remercie mes camarades de laboratoire pour l'amitié précieuse qu'ils m'ont toujours témoignée.

Je remercie également les spécialistes du Laboratoire de Microanalyse Organique dirigé par M. Levy, pour l'aide technique dont ils ont bien voulu me faire profiter.

INTRODUCTION

Les radicaux libres sont des atomes ou des molécules ayant un nombre impair d'électrons et possèdant ainsi un électron non apparié; ce ne sont pas des ions libres, et ils sont électriquement neutres.

La présence d'un électron non apparié leur confère une grande réactivité, et sauf circonstances favorables (stabilisation par résonance), leur durée de vie est très courte.

Les radicaux libres prennent naissance dans un très grand nombre de réactions, aussi bien en solution qu'en phase gazeuse, au cours d'étapes intermédiaires complexes. Ils ont permis de faire progresser rapidement les théories relatives aux mécanismes des réactions chimiques.

Les principaux types de réactions radicalaires peuvent être classés en quatre chapitres généraux (1) :

I. — Les réactions produisant des radicaux libres.

II. — Les transformations radicalaires.

III. — Les attaques radicalaires.

IV. — Les réactions de destruction de radicaux libres.

Parmi ces réactions, nous avons utilisé celle, produisant des radicaux libres par clivage thermique, ou photochimique des liaisons covalentes de quelques disulfures :

$$RSSR \longrightarrow 2\,RS^{\bullet}$$

Les radicaux thiyls formés sont utilisés comme agents de déshydrogénation de quelques sesquiterpènes azulénogènes.

Et celle qui consiste à détruire les radicaux libres formés par l'action de traces de chlorure cobalteux anhydre sur un organométallique en présence d'un halogénure organique, par couplage.

Nous avons également examiné l'action du nitrate d'uranyle deshydraté sur un organométallique, où l'on observe la formation du dimère correspondant à ce dernier, formation qui peut être expliquée par le couplage de radicaux libres.

Nous proposons, de diviser notre travail en trois parties essentielles :

Première partie :

L'utilisation des radicaux libres comme intermédiaires de synthèse en vue d'obtenir les dimères de certaines molécules :

A) Par action de traces de chlorure cobalteux anhydre sur différents organomagnésiens en présence d'un dérivé halogéné.

B) Par l'action de traces de chlorure cobalteux anhydre sur différents organolithiens en présence d'un dérivé halogéné.

Deuxième partie :

La formation de diphényle et d'oxyde d'uranium par réaction entre le nitrate d'uranyle déshydraté, et le bromure de phénylmagnésium ou le phényllithium.

Troisième partie :

La production de radicaux libres formés par clivage thermique ou photochimique de certains disulfures aromatiques. Application à la déshydrogénation de quelques sesquiterpènes azulénogènes en S-guaïazulène.

PREMIÈRE PARTIE

Action du chlorure cobalteux anhydre, et du nitrate d'uranyle déshydraté sur quelques organomagnésiens et organolithiens aromatiques. Réactions de couplage. — (Part. I),

Nous nous proposons de diviser notre travail en deux parties :

PREMIÈRE PARTIE.

Action de faibles quantités de chlorure cobalteux anhydre sur quelques organomagnésiens et organolithiens aromatiques.

I. — Organomagnésiens.

La réaction entre des quantités équimoléculaires, d'un halogénure métallique, et d'un réactif de Grignard (suivant le schéma 1), conduisant à la formation de dimères est déjà ancienne (1).

$$(1)\quad 2\,RMgX + MX_2 \longrightarrow R-R + 2\,MgX_2 + M \qquad (1)$$

Il n'en est pas de même de l'action de traces d'un halogénure métallique sur un organomagnésien, en présence d'un dérivé halogéné aliphatique ou aromatique qui est relativement récente.

Elle conduit à la formation de radicaux libres qui par couplage donne les dimères correspondants avec de bons rendements.

Un schéma de cette réaction (2) a été proposé par KHARASCH (2)

$$\begin{aligned} &a)\ C_6H_5MgBr + CoCl_2 \longrightarrow C_6H_5CoCl + MgBrCl \\ &b)\ 2\,C_6H_5CoCl \longrightarrow 2\,C_6H_5\bullet(Ar-Ar) + 2\,CoCl \\ &c)\ CoCl + C_6H_5Br \longrightarrow CoClBr + C_6H_5\bullet \\ &d)\ \times(C_6H_5\bullet) \longrightarrow C_6H_6 + \text{des traces de dimères et de hauts polymères.} \end{aligned} \qquad (2)$$

Le trait essentiel du schéma proposé par KHARASCH, est que la réaction ne serait possible que grâce à un sous-halogénure de cobalt intermédiaire: CoCl.

Ces hypothèses ont été critiquées par WILDS et Mac CORMACK (3) qui proposent la formation de Ar_2Co à la place de ♀ CoCl. Ar_2Co conduirait à un dimère, plus du cobalt divisé qui se régénèrerait en CoX_2 en réagissant sur un halogénure organique aliphatique ou aromatique, en suivant la réaction (3) :

$$\begin{aligned} 2\,ArMgX + CoCl_2 &\longrightarrow CoAr_2 + 2\,MgX_2 \\ CoAr_2 &\longrightarrow 2\,Ar\bullet(Ar-Ar) + Co \\ Co + 2\,RX &\longrightarrow CoX_2 + R\bullet \end{aligned} \qquad (3)$$

Nous supposons que le schéma de WILDS et MacCORMACK est le plus proche de la vérité, et nous signalerons que l'on ne doit pas négliger, que les radicaux libres formés au cours de la génération de l'halogénure de cobalt, peuvent attaquer le solvant (4) :

$$R\bullet \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} RH + C_2H_6 + C_2H_4 \qquad (4)$$

Ainsi, ces réactions peuvent être représentées d'une manière plus complète de la façon suivante (5) :

$$\begin{aligned} ArMgX + CoCl_2 &\longrightarrow Ar_2Co + MgBrCl \\ Ar_2Co &\longrightarrow Ar-Ar + Co \\ 2\,RX + Co &\longrightarrow CoX_2 + 2\,R\bullet \\ R\bullet\ \text{aliphatique} &\longrightarrow RH + \text{le carbure éthylénique correspondant (réaction de dismutation radicalaire)} + \text{de l'éthane et de l'éthylène} \\ R\bullet\ \text{aromatique} &\longrightarrow RH + \text{de l'éthane et de l'éthylène} \end{aligned} \qquad (5)$$

En utilisant ce processus réactionnel, nous avons réalisé, la synthèse de diverses molécules organiques.

En prenant comme agents oxydants (régénérateurs de CoX_2) le bromure de phényle et le bromure de butyle normal, nous avons fait réagir sur ces deux dérivés halogénés en présence de chlorure cobalteux anhydre, les organomagnésiens correspondant aux dérivés bromés suivants :

α-bromo *o*-xylène;
β-bromo propylbenzène;
β-bromo isopropylbenzène;
p-bromo cumène;
p-bromo allylbenzène;
p-bromo terbutylbenzène;
bromo diphénylméthane;
bromo-3 méthoxy-4 toluène:
p-dibromo benzène;
bromo-2 thiophène.

Les organomagnésiens ont été préparés avec du magnésium de pureté c.e.a. L'emploi d'un magnésium très pur est important, en effet des traces d'impuretés, peuvent favoriser la réaction de Wurtz.

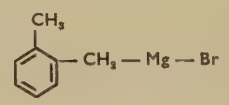
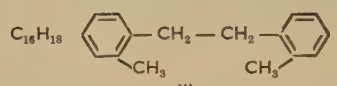
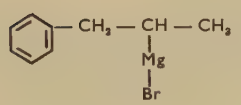
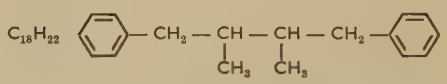
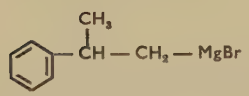
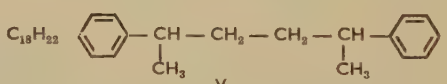
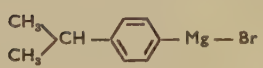
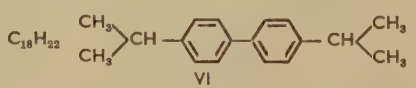
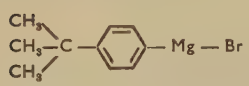
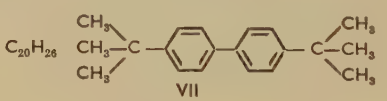
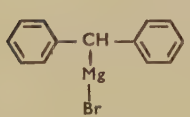
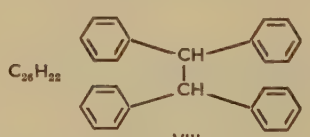
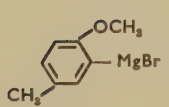
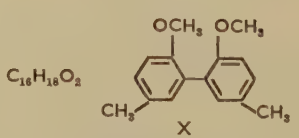
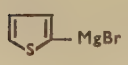
Afin de vérifier que la production des différents dimères est due uniquement aux mécanismes proposés dans la réaction (5) on effectue systématiquement un contrôle de la réaction, en hydrolysant une quantité connue d'organométallique. Dans tous les cas on n'isole que des traces de dimères.

Le chlorure cobalteux anhydre est obtenu par déshydratation nous vide et à chaud du chlorure cobalteux cristallisé avec six molécules d'eau.

TABLEAU I

Différents réactifs	Quantités moléculaires	Poids correspondants	% correspondants en moles et en poids
ArMgBr { ArBr	0,17 M		
ArMgBr { Mg	0,17 M	4,13 g	
$CoCl_2$	0,012 5 M	1,62 g	7,35 % en mole par rapport à ArMgX ; 2,3 à 4,5 % en poids par rapports aux différents ArMgX utilisés.
RBr { C_6H_5Br	0,125 M	19,6 g	
RBr { C_4H_9Br	0,125 M	17,12 g	

TABLEAU II

Organomagnésiens	Formules des dimères obtenus	Rendements des réactions
	 III	55 %
	 IV	53 %
	 V	55 %
	 VI	50 %
	 VII	60 %
	 VIII	55 %
	 X	55 %
	XII	25 %

Les réactions entre les différents organomagnésiens, sur le bromobenzène ou sur le bromure de butyle normal, en présence de petites quantités de chlorure cobalteux sont assez violentes et exothermiques. Dans les deux cas, les rendements en dimères sont pratiquement égaux.

Les quantités de réactifs utilisées pour ces réactions sont reportées dans le tableau I.

Le bromure de *p*-allylphénylmagnésium, n'a pas donné comme il eût été normal de s'y attendre, du diallyl-4,4′ diphényle. On obtient vraisemblablement un haut polymère, mais les goudrons séparés en fin de réaction n'ayant pu être caractérisés, il a été impossible de procéder à une vérification précise.

La réaction entre le bromure de *p*-bromophénylmagnésium, et le bromure de butyle normal ou le bromobenzène en présence de chlorure cobalteux anhydre, ne conduit pas au dibromo-4,4′ diphényle.

Dans le cas, où, le bromure de butyle normal, est utilisé, on isole du *p*-bromo *n*-butyl benzène, qui s'est formé par réaction entre le réactif de Grignard et le dérivé halogéné aliphatique.

Quant avec le bromobenzène, utilisé comme agent oxydant, on n'observe aucune réaction.

Les autres organomagnésiens, correspondants aux dérivés halogénés cités précédemment ont conduit d'une façon normale aux dimères attendus.

Le tableau II résume les différents composés obtenus.

II. — **Organolithiens.**

L'action de traces d'halogénures métalliques sur un organolithien, en présence d'un dérivé halogéné organique n'a été que très peu étudiée dans la littérature. Kharasch mentionne seulement (4, 5) avoir observé une réaction analogue en utilisant le phényllithium à la place du bromure de phénylmagnésium, et il suppose un processus analogue à celui de la réaction précédente.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de voir si cette réaction était généralisable aux organolithiens aromatiques.

Les réactions ont été effectuées dans les mêmes conditions que pour les organomagnésiens, et on observe des résultats analogues, à savoir le couplage de radicaux libres.

Les expériences, conduites en présence de bromure de *n*-butyle comme agent oxydant, ne sont pas satisfaisantes. En effet à côté du dimère correspondant au radical de l'organolithien, on isole en quantités appréciables le produit de condensation entre le dérivé halogéné aliphatique et l'organomagnésien, selon la réaction (6) :

$$ArLi + BuBr \longrightarrow Ar — Bu + LiBr \qquad (6)$$

L'action du chlorure cobalteux anhydre sur un organolithien en présence de bromure de *n*-butyle, étant concurrencée par l'action directe de ce dernier sur l'organométallique.

Par contre, les réactions réalisées avec le bromobenzène, en présence de chlorure cobalteux anhydre, permettent d'effectuer, la synthèse de quelques dimères.

Nous proposons d'expliquer ces réactions par le processus réactionnel suivant (7) :

$$\begin{aligned} 2\,ArLi + CoCl_2 &\longrightarrow (Ar)_2Co + 2\,ClLi \\ (Ar)_2Co &\longrightarrow 2\,Ar\bullet(Ar — Ar) + Co \\ Co + 2\,C_6H_5Br &\longrightarrow 2\,C_6H_5\bullet + CoBr_2 \\ C_6H_5\bullet &\xrightarrow{(C_2H_5)_2O} C_6H_6 + C_2H_6 + C_2H_4 \end{aligned} \qquad (7)$$

Nous avons ainsi fait réagir sur le bromobenzène, en présence de chlorure cobalteux anhydre, les organolithiens correspondant aux dérivés bromés suivants :

o-bromo toluène ;
p-bromo toluène ;
α-bromo *o*-xylène ;
p-bromo isopropylbenzène ;
p-bromo terbutylbenzène ;
bromo diphénylméthane ;
p-bromo anisole ;
bromo-3 méthoxy-4 toluène ;
p-bromo diméthylaniline ;
bromo-2 thiophène.

Ces réactions sont, également assez violentes, et exothermiques.

Afin de vérifier que la production des différents dimères, est due uniquement au mécanisme proposé dans la réaction (7), on effectue systématiquement un contrôle de la réaction en hydrolysant une quantité connue d'organolithien. On observe ainsi, qu'en règle générale, il se forme en suivant la réaction (8), 6 à 8 % de dimère correspondant à l'organométallique

$$ArBr + ArLi \longrightarrow Ar — Ar + BrLi \qquad (8)$$

C'est ce qui explique, que les pourcentages sont un peu plus élevés en dimères dans le cas de la duplication d'un organolithien, que dans celui d'un organomagnésien.

Les quantités de réactifs, utilisés pour ces réactions, sont données dans le tableau III.

Le tableau IV, résume les différents composés obtenus.

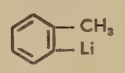
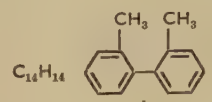
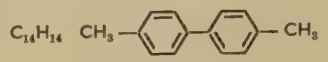
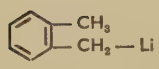
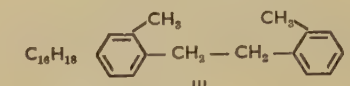
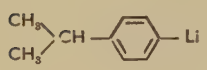
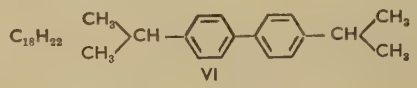
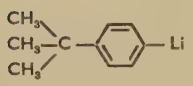
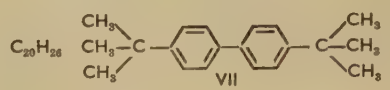
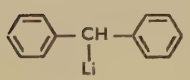
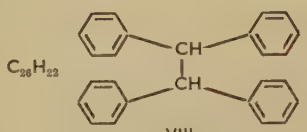
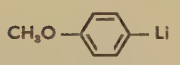
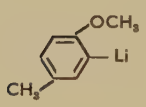
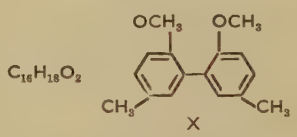
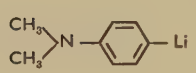
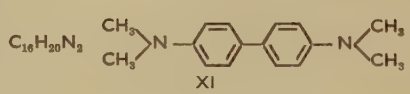
Dans toutes les expériences, conduisant à la duplication du radical organique d'un organométallique (ArMgBr ou ArLi) on n'isole ni produit de condensation entre ces derniers et l'halogénure organique (sauf avec les organolithiens, si on utilise comme régénérateur de CoX_2, le bromure de butyle normal), ni traces de hauts polymères, ces derniers se formeraient à partir du radical aryle de l'agent oxydant le bromobenzène (2, 4, 5).

Ces deux réactions peuvent être considérées comme des moyens de synthèse, pour l'obtention de composés substitués avec des groupements comme — R, — OCH_3 (ce dernier peut se transformer en phénol par action de l'acide iodhydrique) et — $N(CH_3)_2$.

TABLEAU III

Différents réactifs	Quantités moléculaires	Poids correspondants	% correspondants en moles et en poids
ArLi { ArBr	0,17 M		
ArLi { Li	0,34 M	2,35 g	
$CoCl_2$	0,012 5 M	1,62 g	7,35 % en mole par rapport aux différents ArLi ; 5,5 à 9 % en poids par rapports aux différents ArLi
C_6H_5Br	0,125 M	19,6 g	

TABLEAU IV

Organolithiens	Formules des dimères obtenus	Rendement des réactions
	 I	65 %
	 II	60 %
	 III	60 %
	 VI	60 %
	 VII	60 %
	 VIII	60 %
	IX	55 %
	 X	65 %
	 XI	65 %
		30 %

Deuxième partie.

Action du nitrate d'uranyle déshydraté, en solution éthérée anhydre sur le bromure de phénylmagnésium et sur le phényllithium.

Si l'action des halogénures métalliques sur les organométalliques provoque des réactions de couplage on peut penser que d'autres composés minéraux agissent d'une façon semblable.

Nous avons signalé (6) que le nitrate d'uranyle réagit sur le bromure de phénylmagnésium.

Nous avons examiné cette réaction, et nous avons étudié l'action du nitrate d'uranyle déshydraté en solution éthérée sur le bromure de phénylmagnésium et sur le phényllithium.

Le nitrate d'uranyle anhydre est préparé par déshydratation sous vide à une température de 60° en présence d'anhydride phosphorique.

La réaction entre des quantités connues de nitrate d'uranyle déshydraté en solution éthérée anhydre et un organométallique est violente et exothermique, elle s'accompagne de la formation instantanée, au sein du mélange réactionnel d'un précipité jaune-vert qui augmente au fur et à mesure de l'addition de la solution de nitrate d'uranyle.

La réaction terminée, le mélange réactionnel est hydrolysé, et :

— dans la phase organique, on isole du benzène, du diphényle (avec un rendement de 25 %) et une quantité de goudrons qui n'ont pu être identifiés;

— dans la phase aqueuse, on observe la présence d'un précipité insoluble dans l'eau et dans l'éther, caractérisé comme étant UO_3, xH_2O.

La caractérisation de ce composé s'est faite en trois temps.

Il faut d'abord préciser, que les oxydes d'uranium se transforment par chauffage à 800-850° en U_3O_8.

Les composés isolés dans la phase minérale de ces réac-

tions subissent après chauffage à 850°, une perte de poids correspondant à la réaction suivante (9) :

$$3\,UO_3, xH_2O \longrightarrow U_3O_8 + \frac{1}{2}O_2 + 3\,xH_2O \qquad (9)$$

Ces résultats ont été confirmés par une étude détaillée à la thermobalance. Les courbes obtenues, montrent bien les départ d'eau et d'oxygène correspondant à l'équation ci-dessus.

La présence d'eau dans ces composés, est expliquée par la formation d'un hydrate, lorsqu'en fin de réaction, le mélange réactionnel est versé dans de l'eau distillée afin de décomposer la quantité d'organométallique qui ne serait pas entré en réaction et d'extraire de la phase organique le nitrate d'uranyle qui n'aurait pas réagi.

Cette présence d'eau est déterminée quantitativement lors de l'étude des courbes obtenues à la thermobalance, et elle est variable, car en effet, les hydrates de l'oxyde d'uranium UO_3 sont nombreux (7) et la quantité d'eau d'hydratation (dans les hydrates connus) varie de 0,5 à 2 molécules. Pour ces composés les pertes d'eau d'hydratation commencent en dessous de 100° et se terminent aux alentours de 480-500° (7), où l'on se trouve en présence de UO_3 anhydre.

Les oxydes d'uranium isolés au cours des réactions doivent subir un séchage à l'étuve au-dessus de 110°, afin qu'ils soient secs pour que l'on puisse déterminer dans les meilleures conditions leurs pertes de poids en oxygène.

Ces considérations expliquent simplement les raisons pour lesquelles les UO_3, xH_2O isolés au cours de ces expériences ne contiennent pas les mêmes quantités d'eau d'hydratation.

Mais dans cette étude le facteur important reste la quantité d'oxygène perdue à partir du moment où l'on se trouve en présence de UO_3 anhydre pour la transformation de ce dernier en U_3O_8 (10)

$$3\,UO_3 \longrightarrow U_3O_8 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (10)$$

Dans toutes les courbes obtenues nous avons toujours observé la perte de poids en oxygène correspondant à la réaction ci-dessus.

La figure 1 représente une courbe des pertes de poids subies par calcination d'un échantillon obtenu par l'action du nitrate d'uranyle sur le bromure de phényl magnésium :

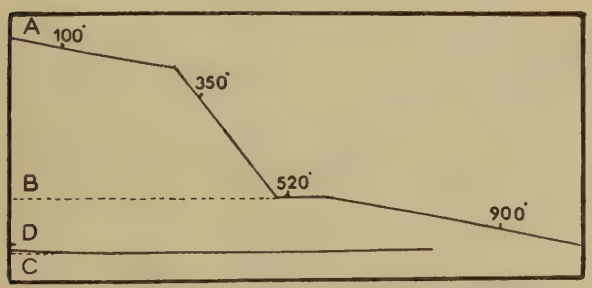


Fig. 1. — Cet échantillon correspond à UO_3, O, 92 H_2O

La partie BC de la courbe correspond à la transformation de UO_3 en U_3O_8.

La partie AB représente la perte en eau d'hydratation.

Et la figure 2 montre une courbe des pertes de poids subies par calcination d'un échantillon de composé obtenu par action du nitrate d'uranyle sur le phényllithium.

La partie BC de la courbe correspond à la transformation de UO_3 en U_3O_8.

La partie AB représente la perte en eau d'hydratation.

Afin, de prouver, que le composé obtenu par calcination des échantillons était bien U_3O_8, nous avons fait les spectres Debye-Scherrer, d'une part du composé calciné à 800-850°, et d'autre part d'U_3O_8 préparé par une voie normale.

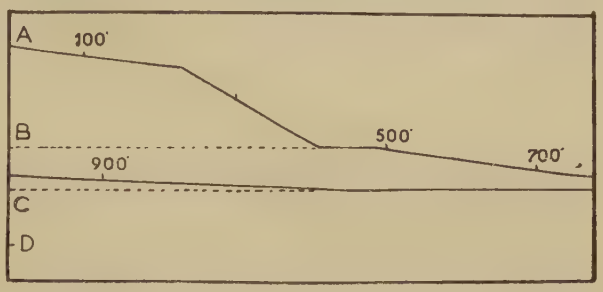


Fig. 2. — Cet échantillon correspond à UO_3, 0,758 H_2O.

Les diagrammes, étant rigoureusement identiques (figures 3 et 4) on peut conclure, en fonction des différents essais effectués, que les composés minéraux isolés dans ces réactions correspondent bien à la formule proposée au début de cet exposé : UO_3, xH_2O.

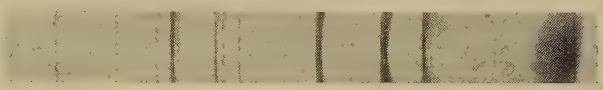


Fig. 3. — Spectre Debye-Scherer, du composé obtenu par calcination d'un échantillon isolé dans ces réactions.

Dans cette deuxième partie, l'acion du nitrate d'uranyle déshydraté en solution éthérée anhydre sur le bromure de phénylmagnésium ou sur le phényllithium, le mécanisme

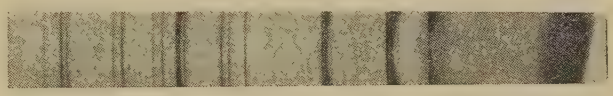


Fig. 4. — Spectre Debye-Scherer de U_3O_8.

de la réaction est difficilement explicable, il est différent de celui des réactions de duplication étudiées au début de ce mémoire. A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature de réactions semblables.

Nous avons observé avec le bromure de phénylmagnésium et avec le phényllithium des résultats semblables, à savoir : la production de benzène, de diphényle avec un rendement de 25 %, dont la formation peut être expliquée partiellement par le couplage des radicaux pouvant se former à partir de φMgBr ou φLi, et enfin, un oxyde d'uranium caractérisé comme étant : UO_3, xH_2O.

Partie expérimentale.

A) *Préparation des dérivés bromes.*

Nous citerons, les différents dérivés bromés utilisés, suivi de la référence nous ayant permis de les préparer :

— l'α-bromo *o*-xylène (8), le β-bromo propylbenzène (9), le β-bromo isopropylbenzène (10), le *p*-bromo cumène (11), le *p*-bromo allylbenzène (12), le *p*-bromo terbutylbenzène (11), le bromodiphénylméthane (13), le *p*-bromoanisole (14), le bromo-3 méthoxy-4 toluène (15), le *p*-bromo diméthyl aniline obtenu à partir du *p*-bromoaniline (16) en diméthylant la fonction amine (17), et le bromo-2 thiophène (18).

Les *p*- et *o*-bromo toluène, également utilisés, sont des produits commerciaux.

B) *Prépatiraon du chlorure cobalteux anhydre.*

Le chlorure cobalteux anhydre est préparé par déshydratation sous vide phosphorique, à une température de 140°. L'opération demande 5-6 h pour transformer le chlorure cobalteux hydraté rose en chlorure cobalteux anhydre de couleur bleu pâle.

C) *Mode opératoire général de la préparation des dimères.*

1) *A partir des organomagnésiens.*

Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux surmonté d'une garde à chlorure de calcium, et d'une ampoule à introduction, on place 4,13 g de magnésium (0,17 M) que l'on recouvre de 75 cm³ d'éther anhydre. On introduit ensuite goutte à goutte une solution de dérivé halogéné (0,17) diluée au demi dans de l'éther anhydre. Lorsque l'addition est terminée on porte l'ensemble à ébullition 1 h au bain-marie.

Dans un second ballon à trois tubulures, équipé comme le précédent on place : l'halogénure aliphatique (le bromure de *n*-butyle, 17,12 g soit 0,125 M), ou l'halogénure aromatique (le bromure de phényle, 19,6 g soit 0,125 M), 1,62 g de chlorure cobalteux anhydre, et 100 cm³ d'éther anhydre.

On procède ensuite au siphonage du réactif de Grignard sous atmosphère d'azote. La vitesse d'addition de l'organomagnésien est réglée de façon à entretenir un léger reflux de l'éther.

Quand l'addition est terminée, on porte 1 à 2 h au bain-marie. Après refroidissement on verse le mélange réactionnel dans 500 cm³ d'eau glacée contenant 10 cm³ d'acide acétique, la phase organique est séparée, lavée avec une solution de carbonate de potassium à 10 %, et mise à sécher sur sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé et le résidu soumis à une distillation fractionnée.

2) *A partir des organolithiens.*

Les organolithiens sont préparés sous atmosphère d'azote, en utilisant 2,36 g de lithium (0,34 M) coupés en petits morceaux dans 100 cm³ d'éther anhydre, et 0,17 M de dérivé halogéné dilué au demi dans de l'éther anhydre.

Les réactions entre les différents organolithiens et le bromure de phényle, en présence de chlorure cobalteux sont effectuées dans un ballon tritubulé, équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux surmonté d'une garde à chlorure de calcium, et d'une ampoule à brome surmontée d'un tube à arrivée d'azote. On place dans le ballon 19,6 g de bromobenzène (0,125 M), 100 cm³ d'éther anhydre et 1,62 g de chlorure cobalteux anhydre (0,012 5 M). La solution de l'organolithien préparée précédemment est siphonnée et filtrée sur coton de verre sous atmosphère d'azote, dans l'ampoule à introduction. La vitesse d'addition de l'organométallique doit suffire à entretenir un léger reflux de l'éther. Cette opération terminée on porte 1 h à ébullition au bain-marie.

La suite du mode opératoire est la même que celle décrite pour les organomagnésiens, exception faite pour la réaction avec le diméthyl amino phényllithium, où la phase éthérée est séchée sur potasse.

3) *Résultats obtenus.*

I diméthyl-2,2' diphényle : $C_{14}H_{14}$.
$Eb_{10} = 120\text{-}122°$; litt. (19), $Eb_{737} = 258°$.

Analyse : Calc. % : C 92,26 H 7,63
Tr. : 92,04 7,67.

II diméthyl-4,4' diphényle : $C_{14}H_{14}$.
F = 121° (paillettes, alcool abs.); litt. (20), F = 121-122°.

Analyse : Calc. % : C 92,26 H 7,63
Tr. : 91,99 7,68.

III diméthyl-2,2' dibenzyle : $C_{16}H_{18}$.
$Eb_{15} = 168\text{-}170°$; litt. (22), $Eb_{20} = 177\text{-}178°$.
F = 65°; litt. (21), F = 66,5°.

Analyse : Calc. % : C 91,37 H 8,62
Tr. : 91,26 8,44.

IV dibenzyl-2,3 butane : $C_{18}H_{22}$.
$Eb_{0,07} = 110°$.

Analyse : Calc. % : C 90,69 H 9,30
Tr. : 90,89 9,25.

V diphényl-2,5 hexane : $C_{18}H_{22}$.
$Eb_3 = 140°$; litt. (23), $Eb_{12} = 185°$.

Analyse : Calc. % : C 90,69 H 9,30
Tr. : 90,73 9,26.

VI diisopropyl-4,4' diphényle : $C_{18}H_{22}$.
F = 65° (paillettes, alcool abs.); litt. (24), F = 64-65°.

Analyse : Calc. % : C 90,69 H 9,30
Tr. : 90,51 9,24.

VII diterbutyl-4,4' diphényle : $C_{20}H_{26}$.
F = 127° (paillettes, alcool méthylique); litt. (25), F = 128°.

Analyse : Calc. % : C 90,16 H 9,83
Tr. : 89,97 9,44.

VIII tétraphényl-1,1 2,2 éthane : $C_{26}H_{22}$.
F = 211° (aiguilles, benzène); litt. (26), F = 209-211°.

Analyse : Calc. % : C 93,57 H 6,62
Tr. : 94,49 6,48.

IX diméthoxy-4,4' diphényle : $C_{14}H_{14}O_2$.
F = 173° (paillettes, benzène); litt. (27), F = 172-173°.

Analyse : Calc. % : C 78,48 H 6,58 O 14,93
Tr. : 78,69 6,38 14,72.

X diméthoxy-2,2' diméthyl-5,5' diphényle : $C_{16}H_{18}O_2$.
F = 70° (aiguilles, alcool absolu); litt. (29), F = 61°, Litt. (28), F = 71°.
$Eb_{0,01} = 118\text{-}120°$; litt. (28), $Eb_{12} = 188°$.

Analyse : Calc. % : C 79,31 H 7,48 O 13,20
Tr. : 79,46 7,37 13,18.

XI tétraméthyl-N,N, -N',N' diamino-4,4' diphényle : $C_{16}H_{20}N_2$.
F = 197-198° (aiguilles, alcool amylique normal);
Litt. (30), F = 197-198°.

Analyse : Calc. % : C 79,95 H 9,39 N 11,65
Tr. : 79,78 8,37 11,78.

XII dithiényle-2,2' : $C_8H_6S_2$.
$Eb_{12} = 125$; litt. (31), $Eb_{12} = 125\text{-}128°$. F = 33-34°; litt. (31), F = 33°.

Analyse : Calc. % : C 57,78 H 3,63 S 38,57
Tr. : 57,67 3,62 38,66.

D) *Déshydratation du nitrate d'uranyle.*

L'opération s'effectue sous vide phosphorique, à une température de 50°.

Le nitrate d'uranyle est obtenu parfaitement anhydre au bout de 24 h de ce traitement.

E) *Action du nitrate d'uranyle déshydraté en solution éthérée sur le bromure de phénylmagnésium et sur le phényllithium.*

1) *Sur le bromure de phénylmagnésium.*

Le bromure de phénylmagnésium est préparé à partir de 4,8 g de magnésium (0,2 M) dans 100 cm³ d'éther anhydre, et 31,4 g de bromobenzène (0,2 M) dilués au demi dans l'éther anhydre.

Le réactif de Grignard ainsi obtenu est siphonné et filtré sous atmosphère d'azote sur un verre fritté (afin d'éliminer toute trace de magnésium qui n'aurait pas réagi) dans un ballon tritubulé muni d'un réfrigérant à reflux surmonté d'une garde à chlorure de calcium et d'une ampoule à introduction.

A cette solution d'organomagnésien on ajoute goutte à goutte une solution de 79,8 g de nitrate d'uranyle déshydraté (0,2 M) dans 250 cm³ d'éther anhydre. La réaction est violente et exothermique. La vitesse d'addition est réglée de façon à entretenir le reflux de l'éther. On observe la formation instantanée d'un abondant précipité de couleur vert-jaune, ainsi qu'un changement de coloration du mélange réactionnel qui légèrement brun au début devient de plus en plus foncé. Cette opération terminée, le mélange

réactionnel est versé dans 500 cm³ d'eau distillée et glacée. La phase organique est séparée, séchée sur sulfate de sodium anhydre, l'éther est chassé, et le résidu est soumis à une distillation fractionnée. On sépare ainsi du benzène, du diphényle avec un rendement de 25 %.

Le précipité minéral se trouvant dans la phase aqueuse est séparé par essorage sur buchner. Avant d'être étudié, ce dernier est soumis à deux purifications à l'aide d'un soxhlet :

l'une avec l'eau, l'autre avec l'acétone, afin d'éliminer les impuretés qui pourraient souiller le précipité.

Puis l'on procède à un séchage à l'étuve à une température de 150°.

2) *Sur le phényllithium.*

Le phényllithium est préparé par action de 31,4 g de bromobenzène (0,2 M) dilués au demi dans de l'éther anhydre sur 2,77 g de lithium (0,4 M) coupés en petits morceaux dans 100 cm³ d'éther anhydre. Cette opération est conduite sous atmosphère d'azote.

La solution éthérée d'organolithien ainsi obtenue est siphonée et filtrée sur verre fritté (sous atmosphère d'azote) dans un ballon tritubulé équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium, et d'une ampoule à introduction surmontée d'un tube à arrivée d'azote.

La suite du mode opératoire est le même que celle adoptée pour la réaction précédente.

F) *Étude des courbes de thermobalance.*

1) Étude d'un UO_3, xH_2O obtenu par action de $(NO_3)_2UO_3$ sur φ MgBr, soit dans le cas présent : UO_3, 0,92 H_2O (fig. 1].

Poids de l'échantillon de départ : 1,426 5 g.

Poids après un chauffage régulier jusqu'à 900° (300°/h) et un palier de 1 h à cette température : 1,3230 g.

Soit une perte de poids de : 0,103 5 g ou 103,5 mmg.

Evaluation des pertes de poids observées sur la courbe (fig. 1).

La partie AD étalonné est égale à 100 mg.

La partie AB représentant la perte en eau = 77,89 mmg.

La partie BC représentant la perte en oxygène = 26,15 mmg.

Soit une perte de poids totale de 104 mmg.

PM de $3(UO_3, xH_2O) = 858,21 + 54\ x$.

PM de $U_3O_8 = 842,21$.

Quantité d'eau d'hydratation (en molécule) contenue dans cet échantillon :

$$1,323\ 0\ (858,21 + 54\ x) = 1,426\ 5 \times 842,21.$$

$$x = 0,92.$$

PM de $3(UO_3, 0,92\ H_2O) = 907,89$.

Calcul théorique de la perte de poids que doit subir en oxygène cet échantillon de UO_3, 0,92 H_2O pour donner U_3O_8 :

$$\frac{1,426\ 5 \times 16}{907,89} = 25,14 \text{ mmg.}$$

On observe sur la courbe une perte de poids de 26,15 mmg.

2) *Etude d'un* UO_3, xH_2O *obtenu par action de* $(NO_3)_2UO_2$ sur φ Li, *soit dans le cas présent :* UO_3, 0,758 H_2O (fig. 2).

Poids de l'échant llo de départ : 1,111 2 g.

Poids après chauffage régulier jusqu'à 900° (300°/h) et un palier d'1 h à cette température : 1,041 4 g.

Soit une perte de poids de 0,069 8 g ou 69,80 mmg.

Evaluation des pertes de poids observées sur la courbe (fig. 2).

La partie AD étalonnée est égale à 100 mmg.

La partie AB représentant la perte en eau = 50 mmg.

La partie BC représentant la perte en oxygène = 20,02 mmg.

Soit une perte de poids totale de 70,02 mmg.

Quantité d'eau d'hydratation en molécule, contenue dans cet échantillon :

$$1,041\ 4\ (858,21 + 54\ x) = 1,111\ 2 + 842,21$$

$$x = 0,758.$$

PM de 3 (UO_3, 0,758 H_2O) = 899,142.

Calcul théorique de la perte de poids que doit subir cet échantillon en (oxygène) de UO_3, 0,758 H_2O pour donner U_3O_8 :

$$\frac{1,111\ 2 \times 16}{899,142} = 19,7 \text{ mmg.}$$

On observe sur la courbe une perte de poids de 20,02 mmg.

Bibliographie.

(1) Gilman et Lichtenwalter, *J. amer. chem. Soc.*, 1939, **61**, 937.
(2) Kharasch et Fields, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2316.
(3) Wilds et MacCormack, *J. org. Chem.*, 1948, **13**, 101.
(4) Kharasch et Reynolds, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3239.
(5) Kharasch, Lewis et Reynolds, *J. amer. chem. Soc.*, 1943, **65**, 498.
(6) J. P. Morizur et R. Pallaud, *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 3074.
(7) Katz et Rabinowitch, *The Chemistry of Uranium*, McGraw-Hill, Book Company, New York, Toronto, London, 1950, VIII, 5, pp. 283-289.
(8) Atkinson et Thorpe, *J. chem. Soc.*, 1907, **91**, 1695.
(9) Riegel et Wittcoff, *J. amer. chem. Soc.*, 1946, **68**, 1806.
(10) Adams et Garber, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 525.
(11) Marvel, *J. amer. chem. Soc.*, 1944, **66**, 916.
(12) Quelet, *Bull. Soc. chim.*, 1929, **45**, (5), 78.
(13) Norris, Thomas et Brown, *Chem. Ber.*, 1910, **43**, 2959.
(14) Slotta et Heller, *Chem. Ber.*, 1930, **63**, 3043.
(15) Zincke, *Ann. Chem.*, **320**, 203.
(16) Vogel, *Pratical Organic Chemistry Longmans.*
(17) Gilman et Banner, *J. amer. chem. Soc.*, 1940, **62**, 344.
(18) Krause et Renwanz, *Chem. Ber.*, 1929, **62**, 1710.
(19) Ullmann et Meyer, *Ann. Chem.*, **332**, 42.
(20) Ullmann et Meyer, *Ann. Chem.*, **332**, 44.
(21) Moritz et Wolffenstein, *Chem. Ber.*, 1899, **32**, 2351.
(22) Carre, *C. R. Acad. Sci.*, 1909, **148**, 1109.
(23) Dupont, *C. R. Acad. Sci.*, 1913, **156**, 1625.
(24) Bert, *Bull. Soc. chim.*, 1925, **37**, 1398.
(25) Tschitschibabin, Elgasin et Lengold, *Bull. Soc. chim.*, 1928, **43**, 241.
(26) Sabatier et Murat, *C. R. Acad. Sci.*, 1913, **157**, 1497.
(27) Bretscher, *Helv. Phys. Acta*, **1**, 358.
(28) Fichter et Ris, *Helv. chim. Acta*, 1924, **7**, 804.
(29) Pummerer, Puttfarchen et Schopflocher, *Chem. Ber.*, 1925, **58**, 1816.
(30) Ullmann et Dieterle, *Chem. Ber.*, 1904, **37**, 29.
(31) Steinkopf et Roch, *Ann. Chem.*, **482**, 260.

DEUXIÈME PARTIE

Déshydrogénation par les radicaux thiyls de quelques sesquiterpènes azulénogènes (Part. II),

La déshydrogénation est une des méthodes principales, utilisée dans l'étude de la structure des composés naturels.

L'analyse des nombreux travaux élaborés dans le cas particulier des sesquiterpènes azulénogènes montre que l'on peut dégager la règle générale suivante :

« Si à la déshydrogénation d'un sesquiterpène bicyclique on obtient un naphtalénique seul, le sesquiterpène est de structure naphtalénique; par contre si on isole un azulénique, même accompagné d'une proportion variable de naphtalénique, le sesquiterpène posséde une structure hydroazulénique ».

Les techniques de déshydrogénation peuvent se classer en trois groupes :

a) celles qui sont basées sur les propriétés déshydrogénantes de certains métalloïdes comme : le soufre, le sélénium, et exceptionnellement le tellure;

b) celles qui utilisent des catalyseurs comme le palladium, le platine, le nickel, etc...

c) et celles qui admettent un processus de transfert d'hydrogène entre un donneur et un accepteur.

Excepté, la méthode utilisant le transfert d'hydrogène, les autres techniques présentent de sérieux inconvénients (1) : l'utilisation d'un matériel assez compliqué, de températures de chauffage élevées qui risquent de provoquer des transpositions moléculaires et des craquages [l'on observe par exemple la perte de groupements méthyles (2, 3)]. Ces inconvénients sont en plus accompagnés de réactions secondaires telles que la cyclisation, ou l'ouverture de cycles. Nous avons pensé que l'emploi de radicaux libres tels que les radicaux thiyls (formés thermiquement ou photochimiquement) comme agents de déshydrogénation pourrait faire l'objet d'une méthode de déshydrogénation des composés terpéniques, ne comportant pas les inconvénients ci-dessus indiqués.

Ritter et Scharpe (4) ont vraisemblablement été les premiers à utiliser les disulfures comme agents de déshydrogénation. Au cours de ce travail les auteurs ne mentionnent pas l'existence de radicaux libres, cependant quelques années auparavant, Schönberg, Rupp et Gumlick (5) supposaient déjà que les disulfures d'aryles pouvaient se transformer thermiquement en radicaux libres possédant un soufre monovalent. Le nom thiyl fut suggéré par ces auteurs pour nommer ces radicaux. Plus tard Schönberg et Mustafa (6) prouvèrent leur existence.

Cette existence a été depuis démontrée par de nombreux auteurs (7, 8, 9, 10, 11).

Leandri et Tundo (9, 10) ont montré que des disulfures de phényle substitués, chauffés à 175°, portés à ébullition dans du cyclohexane, ou exposés aux rayons UV se décomposent en disulfures symétriques. Dans cette étude sur l'influence des substituants sur la dissociation, il a été montré et prouvé que les groupements s'arrangent dans l'ordre suivant :

$$Cl > NO_2 > H > Me$$

En présence d'un donneur d'hydrogène, ce sont généralement des composés hydroaromatiques ou hydrohétérocycliques; le radical thiyl qui peut se former par voie thermique ou photochimique se réduit plus facilement en thiol :

$$RSSR \xrightarrow{Q \text{ ou } h\mu} 2RS^{\bullet} \qquad (3)$$

$$\text{donneur d'H} + RS^{\bullet} \longrightarrow RSH + \text{donneur déshydrogéné}$$

le donneur se trouve alors déshydrogéné.

Nous avons introduit (dans ce travail) la déshydrogénation par les radicaux thiyls produits soit par voie thermique soit par voie photochimique à partir de leurs disulfures correspondants.

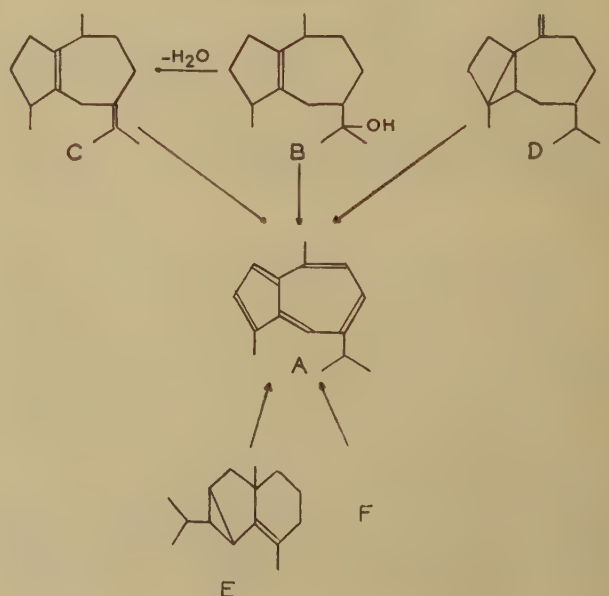
Les sesquiterpènes déshydrogénés par cette méthode conduisent tous au S-guaïazulène (tableau I). Ce dernier a été obtenu par déshydrogénation de sesquiterpènes entrant dans la composition d'huiles essentielles, et sa structure a été déterminée par Pfau et Plätner (14).

Nous avons déshydrogéné les sesquiterpènes azulénogènes dont nous pouvions disposer le plus facilement :

le guaïol (B);
le guaïène (C) (tableau I);
l'aromadendrène (C);
l'α-gurjunène (E);

et les fractions sesquiterpéniques de l'essence de géranium bourbon : (F)

TABLEAU I



Le guaïol, est un alcool sesquiterpénique. On le trouve dans le baume de bois de gaïac.

Il est extrait par cristallisation dans l'acétone à basse température (15).

Le guaïène est obtenu par déshydratation du guaïol, avec le bisulfate de potassium (15).

L'aromadendrène, et l'α-gurjunène sont respectivement séparés, de l'essence d'eucalyptus globulus, et de l'essence de gurjun (16).

Et on sépare de l'essence de géranium bourbon une fraction : $Eb_4 = 100°$; $n_{20°} = 1{,}497\,1$, contenant en petite quantité un terpène azulénogène.

Les radicaux thiyls produits à partir des disulfures suivants ont été utilisés :

disulfure de phényle;
diméthyl-4,4′ disulfure de phénylе;
diéthyl-2,2′ disulfure de phényle;
tétraméthyl-2,4 -2,′4 disulfure de phényle.

Le disulfure de phényle est préparé en adoptant la méthode de Wuyts et Cosyns (17) par action du soufre en fleur sur le bromure de phénylmagnésium, suivie d'une hydrolyse à l'acide chlorhydrique à 20 %.

Les autres disulfures sont préparés par oxydation des thiols correspondants en généralisant la méthode adoptée par Van Hove (18) pour l'obtention du diméthyl-4,4′ disulfure de phényle.

Les thiols sont préparés à partir des amines correspondantes : la *p*-toluidine, l'*o*-éthylaniline, et la *m*-xylidine assymétrique. Après diazotation de ces dernières, les sels de diazonium obtenus sont condensés sur le xanthogénate de potassium, puis on procède à une hydrolyse à la potasse alcoolique, et finalement on neutralise à l'acide sulfurique; les *p*-méthylthiophénol, *o*-éthylthiophénol, et diméthyl-2,4 thiophénol sont séparés et purifiés par distillation fractionnée sous vide.

$$ArNH_2 \xrightarrow[2\ HCl]{NO_2Na} Ar-N=N-Cl \xrightarrow[45\text{-}50°]{K-S-C(=S)-OC_2H_5} Ar-S-C(=S)-OC_2H_5 \xrightarrow[\text{éthanol}]{KOH} ArSK \xrightarrow{SO_4H_2} ArSH$$

Et pour passer aux disulfures, il suffit d'oxyder les différents thiols par la quantité calculée de brome :

$$2\ ArSH + Br_2 \longrightarrow ArSSAr + 2\ BrH \qquad (4)$$

Par voie thermique les déshydrogénations s'effectuent en chauffant à 250-260°, un mélange de sesquiterpène et de quantité calculée de disulfure pendant 20 h environ. Le processus réactionnel peut s'écrire de la façon suivante :

$$\underset{\text{(guaïol)}}{C_{15}H_{26}O} + 3\ ArSSAr \xrightarrow{Q} \underset{\text{S-guaïazulène}}{C_{15}H_{18}} + 6\ ArSH + H_2O$$

$$\underset{\text{(guaïène α-gurjunène ou aromadendrène)}}{C_{15}H_{24}} + 3\ ArSSAr \xrightarrow{Q} C_{15}H_{18} + 6\ ArSH \qquad (5)$$

Après élimination par distillation fractionnée du thiol formé au cours de la réaction, le disulfure restant dans le mélange réactionnel, est réduit en thiophénate de sodium afin d'éviter la formation de mélanges azéotropiques complexes qui pourraient se former au cours des distillations (19).

Après avoir séparé le sel de sodium la solution est soumise à une distillation fractionnée sous vide. Les fractions azulénogènes colorées en bleu, ainsi séparées sont purifiées en utilisant les propriétés basiques des azulènes. En effet ces derniers forment des complexes avec les acides : sulfurique, phosphorique, ferrocyanique.. (20, 21). L'azulène extrait à l'aide de l'acide phosphorique est régénéré par hydrolyse dans l'eau et neutralisation.

Par voie photochimique les radicaux thiyls sont obtenus après rupture des liaisons covalentes S — S des disulfures correspondants, par action des rayons UV émis par une lampe à immersion :

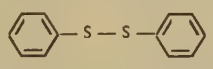
$$\underset{\text{(guaïol)}}{C_{15}H_{26}O} + 3\ ArSSAr \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{(guaïazulène)}}{C_{15}H_{18}} + 6\ ArSH + H_2O \qquad (6)$$

$$\underset{\text{(guaïène α-gurjunène ou aromadendrène)}}{C_{15}H_{24}} + 3\ ArSSAr \xrightarrow{h\nu} C_{15}H_{24} + 6\ ArSH$$

Par voie photochimique, les déshydrogénations sont effectuées dans des solvants comme le benzène, le toluène, et le xylène à la température d'ébullition des mélanges. Le S-guaïazulène formé est séparé et purifié de la même façon que précédemment.

TABLEAU II

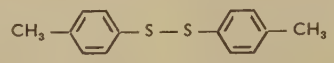
Déshydrogénation par voies thermique et photochimique avec



Terpènes utilisés		Ar—S—S—Ar 0,12 M	Voie thermique			Voie photochimique		
	0,04 M		Poids et % des fractions bleues		Heures de chauffage	Poids et % des fractions bleues		Heures d'exposition
Guaïol	8,88 g	26 g	4,4 g	55 %	20 h	4 g	45 %	72 h
Guaïène	8	—	5,2	65 —	—	4,4	55 —	—
Aromadendrène	8	—	3,4	42,5 —	—	2,6	32,5 —	—
α-Gurjunène	8	—	3,6	45 —	—	1,4	35 —	—
Fraction sesquiterpénique de géranium bourbon	10	—	1,8	18 —	—	traces		—

TABLEAU III

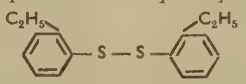
Déshydrogénations par voies thermique et photochimique avec :



Terpènes utilisés		Ar—S—S—Ar 0,06 M	Voie thermique			Voie photochimique		
	0,02 M		Poids et % des fractions bleues		Heures de chauffage	Poids et % des fractions bleues		Heures d'exposition
Guaïol	4,44 g	14,76 g	2 g	50 %	20 h	1,8 g	45 %	72 h
Guaïène	4	—	2,5	62,5 —	—	2,1	52,5 —	—
Aromadendrène	4	—	1,6	40 —	—	1,3	32,5 —	—
α-Gurjunène	4	—	1,8	45 —	—	1,35	33,75—	—
Fraction sesquiterpénique de géranium bourbon	5	—	0,8	16 —	—	traces		—

TABLEAU IV

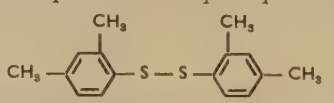
Déshydrogénations par voies thermique et photochimique avec :



Terpènes utilisés		Ar—S—S—Ar	Voie thermique			Voie photochimique		
	0,02 M		Poids et % des fractions bleues		Heures de chauffage	Poids et % des fractions bleues		Heures d'exposition
Guaïol	4,44 g	16 g	1,9 g	47,5 %	20 h	1,7 g	42,5 %	72 h
Guaïène	4	—	2,4	60 —	—	2,1	52,5 —	—
Aromadendrène	4	—	1,5	37,5 —	—	1,2	30 —	—
α-Gurjunène	4	—	1,6	42,5 —	—	1,35	33,75 —	—
Fraction sesquiterpénique de géranium bourbon	5	—	0,8	16 —	—	traces		—

TABLEAU V

Déshydrogénations par voies thermique et photochimique avec :



Terpènes utilisés		Ar—S—S—Ar 0,06 M	Voie thermique			Voie photochimique		
	0,02 M		Poids et % des fractions bleues		Heures de chauffage	Poids et % des fractions bleues		Heures d'exposition
Guaïol	4,44 g	16 g	2 g	50 %	20 h	1,7 g	42,5 %	72 h
Guaïène	4	—	2,4	60 —	—	2	50 —	—
Aromadendrène	4	—	1,6	40 —	—	1,2	30 —	—
α-Gurjunène	4	—	1,7	42,5 —	—	1,4	35 —	—
Fraction sesquiterpénique de géranium bourdon	5	—	0,7	14 —	—	traces		—

Nous ne donnons, dans les tableaux II, III, IV et V, que les rendements en fractions azulénogènes colorées en bleu, isolées par distillation, car les rendements en S-guaïazulène pur, tout comme avec les méthodes catalytiques ou chimiques, sont trop faibles pour être donnés avec précision. En effet, ils sont de l'ordre de 1 à 2 %.

Nous avons observé, en accord avec les travaux de Leandri et Tundo (9, 10) que l'augmentation du nombre de substituants sur les noyaux aromatiques des disulfures, tendait à diminuer leur facilité de dissociation dans l'ordre :

$$H > Me > C_2H_5 \quad \text{ou} \quad (Me)_2$$

ceci est aussi bien valable, pour les déshydrogénations par voie thermique que pour celles par voie photochimique.

Enfin, on a constaté que les rendements des déshydrogénations menées par voie thermique sont supérieurs à ceux observés par voie photochimique, avec cette dernière méthode, on obtient des résultats identiques dans les trois solvants utilisés : benzène, toluène, xylène.

Si cette méthode de déshydrogénation par les radicaux thiyls ne présente pas un caractère préparatif, elle peut permettre de contribuer à l'étude des composés sesquiterpéniques. Le déshydrogénat recherché, étant facilement caractérisable : par ses constantes physiques, son picrate, et son spectre d'absorption dans l'UV, l'on pourra déjà émettre une première hypothèse sur la structure du composé à déshydrogéner. De plus les températures auxquelles s'effectuent ces réactions permettent certainement d'éviter les inconvénients cités précédemment pour les autres techniques.

Partie expérimentale.

A) *Préparation des sesquiterpènes.*

1) *Le guaïol :* $C_{15}H_{26}O$.

400 g de baume de gaïac sont dissous dans 150 cm³ d'acétone. La solution est refroidie à — 12° par un mélange glace-sel. Le guaïol pratiquement insoluble dans l'acétone à cette température se dépose. Les cristaux sont essorés, et le filtrat de nouveau refroidi. Cette opération est répétée jusqu'à épuisement du guaïol contenu dans la solution de baume de gaïac.

Après deux recristallisations on obtient 80 g de guaïol dont le point de fusion est de 90°.

2) *Le guaïène :* $C_{15}H_{24}$.

Un mélange de 45 g de guaïol et de 20 g de bisulfate de potassium est chauffé au bain d'huile pendant 1 h. Le guaïène obtenu avec un rendement de 95 % est purifié par distillation sous pression réduite : $Eb_{12} = 129\text{-}130°$; $n_D^{21} = 1{,}499\ 5$.

3) *L'aromadendrène :* $C_{15}H_{24}$.

L'essence d'eucalyptus globulus est soumise à trois distillations fractionnées successives, la dernière se faisant sur sodium,

$$Eb_{20} = 135\text{-}140°.$$

4) *L'α-gurjunène :* $C_{15}H_{24}$.

L'essence de gurjun est soumise à plusieurs distillations fractionnées, la dernière se faisant sur sodium.

$Eb_{15} = 130\text{-}135°$; $n_D^{20} = 1{,}501\ 0$.

5) *Fraction sesquiterpénique de géranium bourbon.*

On sépare par distillations fractionnées une fraction dont les caractéristiques physiques sont les suivantes :

$Eb_4 = 100°$; $n_D^{20} = 1{,}497\ 1$.

B) *Préparation des disulfures.*

1) *Le disulfure de phényle.*

A une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium, préparée à partir de 60 g de bromobenzène, 10 g de magnésium dans 120 cm³ d'éther anhydre, on ajoute par petites portions 12 g de soufre en fleur. Chaque addition provoque une légère ébullition et la formation d'un dépôt pulvérulent gris verdâtre de complexe sulfuré. On ne fait une nouvelle addition, que quand le mélange est revenu à sa température initiale. Cette opération terminée le complexe est décomposé à 0°, en ajoutant de l'eau glacée jusqu'à verdissement du mélange réactionnel, puis une solution d'acide chlorhydrique à 20 % jusqu'à ce que tout dégagement d'hydrogène sulfureux ait cessé. La phase organique est séparée, lavée avec de l'eau distillée, l'éther est chassé; et on recueille par distillation fractionnée sous vide du thiophénol, et du disulfure de phényle : $Eb_{13} = 186\text{-}188°$; Litt. (17), $Eb_{15} = 192°$. F = 61°; litt. (17), F = 61°.

2) *Préparation des autres disulfures :* diméthyl-4,4′ disulfure de phényle, diéthyl-2,2′ disulfure de phényle, tétraméthyl-2,4-2′,4′ disulfure de phényle.

a) *Préparation des thiols.*

Préparation des sels de diazonium : — Dans 200 cm³ d'eau contenu dans un ballon de 2 l, muni d'un agitateur mécanique, on ajoute 200 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On introduit ensuite lentement (en 1 h environ 0,87 M d'amine : *p*-toluidine, *o*-éthylaniline, ou *m*-xylidine assymétrique), puis finalement 500 cm³ d'eau. Après refroidissement dans un mélange glace-sel, on ajoute goutte à goutte une solution refroidie à 0° de 55 g (0,8 M) de nitrite de sodium dans 125 cm³ d'eau.

Préparation des xanthogénates d'aryles. — Dans un ballon tritubulé, muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, et d'une ampoule à introduction, on place une solution de 140 g de xanthogénate de potassium dans 180 cm³ d'eau; le mélange est maintenu à une température de 45-50° par chauffage au bain-marie. Puis on introduit lentement la solution de sel de diazonium préparée ci-dessus par 10 à 15 cm³ (en 2 h environ). Cette opération terminée on laisse 1 h sous agitation. Après refroidissement l'huile rouge de xanthogénate d'aryle est séparée, et la phase aqueuse extraite à l'éther. Les extraits et la phase organique sont rassemblés et lavés avec une solution de soude à 10 % pour éliminer les traces de phénol qui auraient pu se former, puis à l'eau jusqu'à pH neutre. L'ensemble est ensuite mis à sécher sur chlorure de calcium anhydre, et l'éther est chassé.

Préparation des thiophénates de sodium. — Dans un ballon d'1 l, surmonté d'un réfrigérant vigreux de 50 cm environ, on dissout le xanthogénate d'aryle précédemment obtenu dans 500 cm³ d'alcool absolu. La solution est portée au reflux, la source de chauffage est alors interrompue, et on ajoute lentement 175 g de potasse en pastilles en réglant l'addition de façon à entretenir l'ébullition de la solution. Cette opération terminée, on porte 8 h au reflux.

On chasse ensuite environ 400 cm³ d'alcool, et le résidu est repris avec le minimum d'eau (500 cm³ environ). La solution aqueuse ainsi obtenue est extraite avec trois portions de 100 cm³ d'éther, et les extraits sont écartés.

Préparation des thiols. — La solution aqueuse de thiophénate de potassium précédemment obtenue est acidifiée avec une solution d'acide sulfurique 6 N. Le thiophénol substitué sur le noyau libéré est séparé, la phase aqueuse extraite à l'éther, la phase organique et les extraits sont rassemblés, l'éther est chassé, et le résidu est soumis à une distillation fractionnée sous vide.

Nous avons ainsi obtenu :

Le p-thiocrésol : C_7H_8S.

$Eb_{15} = 77\text{-}78°$; litt.(18), $Eb_{10,5} = 71\text{-}72°$.
F = 43°; litt. (18), F = 42-43°.

Analyse :	Calc. % :	C	67,74	H	6,45	S 25,80
	Tr. :		67,73		6,44	25,82.

Le diméthyl-2,4 thiophénol : $C_8H_{10}S$.

$Eb_{13} = 90\text{-}91°$; litt. (21), $Eb_{760} = 207\text{-}208°$.

Analyse :	Calc. % :	C	69,49	H	7,24	S 23,26
	Tr. :		69,39		7,23	23,19.

L'o-éthylthiophénol : $C_8H_{10}S$.
$Eb_{13} = 92\text{-}93°$.

Analyse :	Calc. % :	C	69,49	H	7,24	S 23,26
	Tr. :		69,44		7,22	23,18.

b) *Préparation des disulfures.*

Dans un ballon tritubulé, équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à introduction, on place 0,4 M

de thiol dans environ 100 g de tétrachlorure de carbone. On introduit ensuite goutte à goutte 32 g de brome (0,2 M) dilués au demi dans du tétrachlorure de carbone. Cette opération terminée, le mélange réactionnel est lavé avec une solution de sulfite de sodium à 15 %. Le résidu restant, après avoir chassé le tétrachlorure de carbone, est soumis à une distillation fractionnée sous vide (exception faite du diméthyl-4,4′ disulfure de phényle qui cristallise et que l'on purifie par recristallisation dans de l'alcool).

Nous avons ainsi obtenu :

Le diméthyl-4,4′ disulfure de phényle : $C_{14}H_{14}S_2$.

F = 48-49°; litt. (18), F = 48°.

Analyse : Calc. % : C 68,29 H 5,69 S 26,01
Tr. : 68,14 5,68 25,92.

Le tétraméthyl-2,4-2′,4′ disulfure de phényle : $C_{16}H_{18}S_2$.

$Eb_{3,5}$ = 170-172°.

Analyse : Calc. % : C 70,07 H 6,57 S 23,35
Tr. : 69,92 6,54 23,53.

Le diéthyl-2,2′ disulfure de phényle · $C_{16}H_{18}S_2$.

Eb_2 = 147-149°.

Analyse : Calc. % : C 70,07 H 6,57 S 23,35
Tr. : 69,94 6,55 23,54.

C) *Mode opératoire général des déshydrogénations par voie thermique.*

1) *Déshydrogénation et élimination du thiol formé.*

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant vigreux, on place les quantités calculées de sesquiterpène à déshydrogéner et de disulfure (tableaux II, III, IV et V). Le mélange est porté à une température de 250-280° par chauffage au bain de sable, pendant 20 h. On observe quelques instants après que le mélange ait atteint la température réactionnelle une coloration bleue qui progresse dans le temps. Cette opération terminée, la solution obtenue est soumise à une distillation fractionnée sous vide. On sépare le thiol formé au cours de la réaction avec des rendements variant de 40 à 70 %.

2) *Elimination du disulfure restant.*

Le mélange restant qui est composé de disulfure qui ne s'est pas dissocié, de sesquiterpène non déshydrogéné et d'azulène formé au cours de la réaction est repris avec 100 cm³ de toluène anhydre. Dans un ballon tritubulé, équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux, et d'une ampoule à introduction, on place 100 cm³ de toluène anhydre et 5 g de sodium en fil, on porte au reflux et on additionne goutte à goutte la solution toluènique ci-dessus indiquée. Cette opération terminée, on porte 3 h à ébullition. Le thiophénate de sodium formé est séparé par essorage. Le toluène est éliminé, et le résidu est soumis à une distillation fractionnée sous vide. On recueille les fractions bleues ayant un point d'ébullition de :

$$Eb_{12} = 150\text{-}170°.$$

3) *Purification des fractions colorées en bleu.*

20 cm³ de fractions bleues sont dissous dans 10 cm³ d'acide orthophosphorique, dans une ampoule à décanter, et agités vigoureusement 5 à 10 mn. On laisse décanter, la fraction la plus lourde est un complexe rouge foncé, formé par l'azulène et l'acide phosphorique. Cette opération est répétée jusqu'à disparition de la coloration bleue dans la phase éthérée.

Le complexe rouge est dilué dans de l'eau glacée. Après neutralisation la phase organique est extraite à l'éther, puis lavée et séchée sur chlorure de calcium. Après évaporation de l'éther on obtient du S-guaïazulène avec un rendement de 1 à 2 % (rendements calculés à partir des quantités de terpènes utilisées).

D) *Mode opératoire général des déshydrogénations effectuées par voie photochimique.*

Dans un récipient de forme cylindrique, à deux tubulures (l'une centrale, l'autre latérale), on adapte par l'intermédiaire d'un bouchon un tube de quartz dans la tubulure centrale, et un réfrigérant à la tubulure latérale; et on introduit les quantités calculées de sesquiterpène à déshydrogéner, de disulfure, et 200 cm³ de solvant anhydre (benzène, toluène ou xylène). Dans le tube de quartz on place une lampe à UV du type immersion. La solution est soumise à l'action des rayons UV pendant une période de 72 h, à la température d'ébullition du mélange. Cette opération terminée, le solvant est chassé, et le résidu soumis au même traitement que dans le cas des déshydrogénations par voie thermique.

Les rendements en S-guaïazulène pur sont encore inférieurs à ceux observés dans les déshydrogénations conduites thermiquement.

E) *Caractérisation du S-guaïazulène.*

Le S-guaïazulène est caractérisé par son picrate et par son spectre d'absorption dans l'UV :

Picrate : F = 122°; litt. (14), F = 122-122,5°.

Spectre d'absorption max en mμ

Litt.	367	349	336	305	289	284	245
Trouvé ...	367	350	336	305	289	284	245

Bibliographie.

(1) Cornubert, *Traité de chim. Org.*, Vol. XVI, p. 376.
(2) Ruzicka et Meyer, *Helv. chim. Acta*, 1921, **4**, 505.
(3) Linstead, Michaelis et Thomas, *J. chem. Soc.*, 1940, p. 1139.
(4) Ritter et Scharpe, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 2351.
(5) Schomberg, Rupp et Gumlick, *Chem. Ber.*, 1933, **66** B, 1932.
(6) Schomberg et Mustafa, *J. chem. Soc.*, 1949, p. 889.
(7) Kharasch, Nudemberg et Mettzer, *J. org. Chem.*, 1953, **18**, 1253.
(8) Nakazaki, *J. Inst. polytech. Osaka City University*, série C 2, n° 1, 1951, p. 19.
(9) Lyons, *Nature*, 1948, **162**, 1004.
(10) Nakazaki, *J. chem. Soc Japan*, 1953, **74**, 403.
(11) Chaafsma, Bickel et Kooyman, *Tetrahedron*, 1960, **8-11**, 76.
(12) Leandri et Tundo, *Bull. Sci. Fac. Chim. industr. Bologna*, 1952, **10**, 161.
(13) Leandri et Tundo, *Ricerea Sci.*, 1953, **23**, 1646.
(14) Pfau et Plattner, *Helv. Chim. Acta*, 1936, **19**, 893.
(15) House et Orchin, *J. amer. chem. Soc.*, 1960, **81**, 631.
(16) Pfau et Plattner, *Helv. chim. Acta*, 1936, **19**, 858.
(17) Wuyts et Cosyns, *Bull. Soc. chim.*, 1903, **29**, 689.
(18) Van Hove, *Acad. Roy. Belgique*, 1927, **13**, 206.
(19) Desty et Filder, *Ind. Engng Chem.*, 1951, **43**, 905.
(20) Herzenberg et Ruhemen, *Chem. Ber.*, 1925, **58**, 2249.
(21) Plattner, Heilbronner et Weber, *Helv. chim. Acta*, 1949, **32**, 575; 1950, **33**, 1663; 1952, **35**, 1037.
(22) Gattermann, *Chem. Ber.*, 1899, **32**, 1147.
(23) Susz, Navers et Collaud, *Helv. chim. Acta*, 1959, **42**, 1375.

DEUXIEME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *Les réactions d'élimination admettant un mécanisme cyclique en série alicylique.* »

Vu et approuvé :
Paris, le 10 juin 1964
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, LUISANT-CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1964).